

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intellectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
14 de Julio de 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/063411 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **B05D 1/30**, D21H 19/06
- (74) Mandatario: **GOMEZ-ACEBO, Ignacio**; C/Jorge Juan 19, 28001 Madrid (ES).
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2003/000669
- (81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Fecha de presentación internacional:
30 de Diciembre de 2003 (30.12.2003)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*): **SARRIOPAPEL Y CELULOSA, S.A.** [ES/ES]; C/ Elbarren s/n, 31880 LEIZA (Navarra) (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **ORTEGA MAHAVE, Luis, Amando** [ES/ES]; C/ Elbarren s/n, 31880 LEIZA (Navarra) (ES). **MARTINEZ CORROCHANO, José, María** [ES/ES]; C/ Elbarren s/n, 31880 LEIZA (Navarra) (ES). **MARTINEZ ESPARZA, Javier** [ES/ES]; C/ Elbarren s/n, 31880 LEIZA (Navarra) (ES).
- Publicada:**
— *con informe de búsqueda internacional*
- Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

(54) Title: METHOD OF PRODUCING METALLISED PAPER BY MEANS OF CURTAIN COATING

(54) Título: METODO PARA FABRICAR PAPELES METALIZADOS CON APLICACION EN CORTINA

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing metallised paper by means of curtain coating. The inventive method comprises the following steps consisting in: applying a first aqueous film-forming composition to a substrate by means of curtain coating, metallising the coated substrate, and applying a second aqueous film-forming composition to said metallised substrate by means of curtain coating. The invention is characterised in that the first and/or second aqueous film-forming composition comprises a first polymer in emulsion and/or a second polymer in colloidal dispersion.

(57) Resumen: El método comprende las etapas de aplicar en cortina una primera composición acuosa formadora de un film de recubrimiento sobre un sustrato; metalizar el sustrato recubierto; y aplicar en cortina una segunda composición acuosa formadora de film sobre dicho sustrato metalizado y se caracteriza porque dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende un primer polímero en emulsión y/o un segundo polímero en dispersión coloidal.



WO 2005/063411 A1

MÉTODO PARA FABRICAR PAPELES METALIZADOS CON APLICACIÓN EN CORTINA

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se relaciona con un método para la fabricación de papeles metalizados que comprende el empleo de una composición acuosa formadora de un film de recubrimiento adecuada para ser aplicada mediante la técnica de aplicación en cortina.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- El papel metalizado se produce habitualmente mediante un proceso de metalización directa en alto vacío. En este proceso el sustrato que va a ser metalizado se recubre inicialmente con una capa de un film para obtener una superficie lisa y apta para la metalización. El papel recubierto se introduce en una
- 15 cámara a alto vacío donde se aplica sobre su superficie un metal vaporizado, normalmente aluminio. Esta superficie metálica se recubre con una nueva capa de film para proteger dicha capa metálica y prevenirla de la oxidación. Las capas aplicadas comprenden, en general, cantidades comprendidas entre 1 y 3 g/m².

- Los polímeros usados para estos films o recubrimientos en estas
- 20 aplicaciones son de muy diversa naturaleza, tales como derivados acrílicos, estirénicos, resinas epóxicas, nitrocelulosas etc. Sin embargo, todas las composiciones empleadas en este proceso tienen en común la capacidad de formar film al evaporarse el disolvente empleado.

- La capa de recubrimiento aplicada antes de la metalización debe de reunir
- 25 una serie de requisitos como la ya mencionada lisura superficial, una buena adhesión del metal y unas propiedades que conduzcan a un aspecto metálico del papel una vez metalizado. En cuanto a la capa aplicada después de metalizar, ésta debe tener una buena cobertura superficial para evitar la oxidación del metal, una buena adhesión al mismo, y asimismo, una serie de requisitos que dependen de la
- 30 aplicación final del producto acabado.

 La aplicación de estas composiciones sobre papel se realiza habitualmente mediante técnicas de huecogrado. Esta técnica tiene como principales inconvenientes las bajas velocidades de proceso y los estrechos márgenes

reológicos que han de mantener las composiciones para lograr una buena aplicación, siempre dentro de una zona de baja viscosidad.

Siguiendo estos procesos de fabricación las velocidades que se alcanzan no exceden de 400 m/min. A pesar del constante avance de la técnica, las velocidades del proceso de impresión por huecogrado quedan bastante lejos de las obtenidas por otros medios de aplicación habituales en los procesos del papel.

Respecto a los requisitos reológicos de las composiciones para aplicar en huecogrado, es necesario que estas mantengan unos bajos niveles de viscosidad a baja cizalla, ya que de otro modo no se consigue ni una buena transferencia de composición al papel, ni una buena nivelación ni un buen acabado superficial de la misma. Este requisito reológico limita de forma drástica el contenido en sólidos de las composiciones empleadas, no sobrepasando habitualmente el 30% en el caso de composiciones en medio solvente y el 35% en el caso del medio acuoso. En el caso de composiciones en medio acuoso este relativamente bajo contenido en sólidos de las composiciones dificulta el desarrollo de formulaciones aptas para el proceso que sustituyan a las actuales composiciones en medio solvente.

Otra limitación derivada de la técnica de huecogrado se refiere al acabado de la capa una vez que esta ya se ha formado: habitualmente, las capas así aplicadas presentan toda una serie de pequeños defectos superficiales como pequeños orificios, cráteres y microcanales. Estas discontinuidades en el film así formado, reducen de forma significativa sus prestaciones barrera frente a la luz, al vapor de agua y al oxígeno entre otros.

Existe por lo tanto en el estado de la técnica la necesidad de proporcionar un método para la fabricación de papeles metalizados que supere parte o la totalidad de las limitaciones de los procesos del estado de la técnica mencionados anteriormente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención se enfrenta con el problema de proporcionar un método mejorado para la fabricación de papeles metalizados que supere parte o la totalidad de los inconvenientes de los métodos de fabricación del estado de la técnica.

La solución aportada por la presente invención se basa en que los inventores han descubierto una composición acuosa formadora de film con unas determinadas propiedades reológicas y/o de tensión superficial estática que la hacen adecuada para ser aplicada en cortina en la fabricación de papeles metalizados.

5 Por lo tanto, en un aspecto, la invención se relaciona con un método mejorado para la fabricación de papeles metalizados que comprende la aplicación en cortina de una composición acuosa formadora de film, apropiada, sobre un sustrato.

10 En otro aspecto la invención proporciona una composición acuosa formadora de film que comprende un primer polímero en emulsión y/o un segundo polímero en dispersión coloidal. Dicha composición acuosa presenta unas determinadas características reológicas y/o de tensión superficial estática que la hacen adecuada para su aplicación en cortina.

15 El método proporcionado por la presente invención, que comprende la aplicación en cortina de dicha composición acuosa formadora de film, presenta numerosas ventajas ya que permite conseguir un excelente control de la capa de recubrimiento aplicada y una alta homogeneidad de la misma. De este modo, se consiguen films de recubrimiento de alta calidad, que confieren opacidad al producto recubierto, y presentan buenas propiedades barrera frente a la luz, frente
20 al vapor de agua y al oxígeno. Una ventaja adicional consiste en que el método proporcionado por la invención permite alcanzar velocidades de producción de hasta 2.000 m/min.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25 La presente invención proporciona un método para fabricar un papel metalizado, en adelante método de la invención, que comprende las etapas de:

- (i) aplicar en cortina una primera composición acuosa formadora de film sobre un sustrato;
- (ii) metalizar el sustrato recubierto; y
- 30 (iii) aplicar en cortina una segunda composición acuosa formadora de film sobre dicho sustrato metalizado,

caracterizado porque dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende un primer polímero en emulsión y/o un segundo polímero en dispersión coloidal.

5 Dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film utilizada en el método para la fabricación de papel metalizado proporcionado por esta invención, en adelante composición acuosa formadora de film de la invención, se caracteriza por poseer unas determinadas características reológicas y/o de tensión superficial estática, y constituye un aspecto adicional de la presente invención. De forma más concreta la composición acuosa formadora de film de la invención debe
10 presentar, al menos, una de las siguientes características técnicas:

- a) una viscosidad a baja cizalla medida en un viscosímetro Brookfield a 60 rpm y 20°C, comprendida entre 60 y 220 mPa.s, preferiblemente entre 100 y 180 mPa.s;
- 15 b) una viscosidad a alta cizalla medida en un viscosímetro Haake a 37.750 s⁻¹ y 20°C comprendida entre 2 y 35 mPa.s, preferiblemente entre 7 y 20 mPa.s; o
- c) una tensión superficial estática medida mediante un tensiómetro de aro comprendida entre 25 y 40 dina/cm, preferiblemente entre 32 y 37 dina/cm.

20 En el sentido utilizado en la descripción se definen viscosidades de alta cizalla a aquéllas superiores a 10.000 s⁻¹.

En una realización particular, la composición acuosa formadora de film de la invención presenta sólo una de dichas características técnicas [a), b) o c)]; no obstante, en una realización preferente, la composición acuosa formadora de film
25 de la invención presenta, al menos, dos de dichas características técnicas [a) y b); o bien a) y c); o bien b) y c)], más preferentemente, dicha composición acuosa formadora de film de la invención presenta las tres características a), b) y c) previamente mencionadas.

Los valores de viscosidad a alta y baja cizalla, así como de la tensión
30 superficial estática de dicha composición acuosa formadora de film de la invención pueden estar comprendidos dentro de unos intervalos amplios tal como se ha indicado previamente, lo que constituye una mejora respecto a las composiciones utilizadas en las técnicas de huecograbado habituales caracterizadas por la

necesidad de tener que presentar unos bajos niveles de viscosidad a baja cizalla. Los valores del perfil reológico de la composición acuosa formadora de film de la invención indican que se trata de composiciones de carácter fuertemente pseudoplástico. En una realización particular, la viscosidad a alta cizalla de la composición acuosa formadora de film de la invención se mantiene baja, a un valor comprendido entre 2 y 30 mPa.s, preferiblemente entre 5 y 15 mPa.s, medidos en un viscosímetro Haake a 37.750 s^{-1} y 20°C , para obtener una buena aplicación y mantener una presión aceptable dentro del sistema de circulación de dicha composición a través del cabezal, por ejemplo, un cabezal K. Por otra parte, una viscosidad a baja cizalla demasiado baja (se considera baja la viscosidad a baja cizalla cuando la viscosidad medida en un viscosímetro Brookfield a 60 rpm y 20°C es inferior a 60 mPa.s) impide obtener una correcta nivelación de la composición aplicada. Ventajosamente, la viscosidad a baja cizalla, medida en un viscosímetro Brookfield a 60 rpm y 20°C , es igual o superior a 60 mPa.s, más preferentemente la viscosidad a baja cizalla está comprendida entre 100 mPa.s y 180 mPa.s medida en las condiciones mencionadas. Viscosidades a baja cizalla (Brookfield a 60 rpm y 20°C) iguales o superiores a 60 mPa.s son suficientes para lograr una buena estabilidad de la cortina de la composición acuosa formadora de film de la invención y mantener su estabilidad, mientras que viscosidades a baja cizalla (Brookfield a 60 rpm y 20°C) inferiores a 60 mPa.s conducen a una aplicación irregular en ondas y a una mala distribución de la composición sobre el sustrato.

La composición acuosa formadora de film de la invención comprende un primer polímero en emulsión seleccionado del grupo formado por un polímero acrílico, un polímero acrílico-estirenado, un polímero acrílico modificado y sus mezclas, y/o un segundo polímero en dispersión coloidal seleccionado del grupo formado por un polímero acrílico, un polímero acrílico modificado y sus mezclas. En el sentido utilizado en esta descripción “polímeros acrílicos modificados” se refiere a polímeros acrílicos que incluyen en su estructura grupos hidroxilo, amida y/o amina. En una realización particular dicha emulsión es una emulsión aceite en agua (A/O).

En el sentido utilizado en esta descripción, el término “polímero” comprende homopolímeros, homopolímeros modificados, copolímeros de dos o

más monómeros distintos, copolímeros modificados y sus mezclas. En el sentido utilizado en esta descripción, el término “copolímeros modificados” se refiere a copolímeros que incluyen en su estructura grupos funcionales diferentes, tales como, por ejemplo, aminas, amidas y/o hidroxilos que modifican las propiedades físico-químicas de los copolímeros.

Como primer polímero puede utilizarse un polímero seleccionado del grupo formado por un polímero acrílico, un polímero acrílico-estirenado, un polímero acrílico modificado y sus mezclas. Dicho primer polímero se encuentra en emulsión, por ejemplo, en emulsión de tipo A/O. Ejemplos ilustrativos de dicho primer polímero incluyen, entre otros, los comercializados con las marcas Albucryl NHV-21 (Noveno Spain, S.L.), SCX HCR-2000, (Johnson POLYMER), JONCRYL® ECO 2189 (Johnson POLYMER) y JONCRYL® ECO 2189, (Johnson POLYMER), etc.

Como segundo polímero puede utilizarse un polímero seleccionado del grupo formado por un polímero acrílico, un polímero acrílico modificado y sus mezclas. Ejemplos ilustrativos de dicho segundo polímero incluyen, entre otros, los comercializados con las marcas PB-383 (Dianal America, Inc.), SCX-JONCRYL 661 (Johnson POLYMER) y 39TSE109 (Johnson POLYMER), etc. Dicho segundo polímero se encuentra en dispersión coloidal. El tamaño de los coloides puede variar dentro de un amplio intervalo ya que éste es fuertemente dependiente de los parámetros físico-químicos del medio. No obstante, el peso molecular medio de las cadenas poliméricas utilizadas en la composición acuosa formadora de film de la invención está comprendido entre 30.000 y 85.000.

En general, la dispersión coloidal de dicho segundo polímero se prepara de forma convencional. Dependiendo de la naturaleza del segundo polímero y forma comercial, dicho segundo polímero puede dispersarse en agua y neutralizarse con un agente de neutralización tal como amoníaco, hidróxido sódico, aminas orgánicas o si se adquiere como un sólido puede dispersarse en agua, y, a continuación, neutralizarse mediante el empleo de dicho agente de neutralización con o sin aplicación de calor. En una realización particular, la composición acuosa formadora de film de la invención, comprende un primer polímero en emulsión en una cantidad comprendida entre 10% y 70% en peso seco respecto al peso total seco de resina, y un segundo polímero en dispersión coloidal en una cantidad comprendida

entre 30% y 90% en peso seco respecto al peso total seco de resina. En el sentido utilizado en esta descripción "resina" se refiere tanto a los polímeros en emulsión como a los polímeros en dispersión coloidal.

La composición acuosa formadora de film de la invención puede contener, además, si se desea, uno o más aditivos seleccionados entre espesantes, tensioactivos, ceras, pigmentos, productos convencionales utilizados en la elaboración de papel metalizado y sus mezclas. Ejemplos ilustrativos de dichos productos convencionales utilizados en la elaboración de papel metalizado incluyen antiespumantes, dispersantes, nivelantes, etc.

El espesante modifica la reología de la composición que lo contiene. Aunque prácticamente cualquier espesante podría ser utilizado, en una realización particular, dicho espesante se selecciona del grupo formado por un espesante acrílico, poliuretánico, acrílico-acrilamida, celulósico y sus mezclas. Ejemplos de dichos espesantes incluyen, entre otros, los comercializados con las marcas, Viscolam 600, (Lamberti), Viscoatex 730 (Coatex) COATEX RHEO® 2000 (Coatex), Coapur ® (Campi y Jové, S.A.), y Sterocoll ® BL (BASF), etc. Aunque pueden utilizarse espesantes celulósicos en dicha composición, es decir, espesantes que comprenden un polímero a base de celulosa y/o sus derivados, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica, los resultados proporcionados por el método de la invención cuando se utiliza un espesante celulósico sólo o en combinación con otro espesante, son sustancialmente inferiores a los que se obtienen con otros espesantes (véanse los Ejemplos 11 y 12 en donde se pone de manifiesto que se consiguen brillos propios de acabados mate (18%) o un color gris no metálico, respectivamente). Los brillos de las calidades con acabados brillantes en papeles metalizados están típicamente comprendidos entre 25% y 60%.

En una realización particular, la composición acuosa formadora de film de la invención, comprende además de dicho primer polímero en emulsión y dicho segundo polímero en dispersión coloidal, un espesante en una cantidad comprendida entre 2% y 5% en peso seco de espesante respecto al peso total seco de resina. En general, el espesante se añade a la composición acuosa formadora de film de la invención antes de su aplicación sobre el sustrato, por ejemplo, al menos 24 horas antes de la aplicación en cortina de dicha composición, con el fin de que el espesante pueda ejercer su efecto sobre la reología de la composición antes de su

aplicación en cortina. La adición del espesante se hace, en general, de forma lenta y bajo fuerte agitación mecánica.

La composición acuosa formadora de film de la invención puede contener, además de dicho primer polímero en emulsión y dicho segundo polímero en dispersión coloidal, un tensioactivo en una cantidad comprendida entre 0,5% y 3% en peso seco de tensioactivo respecto al peso total seco de resina, que confiere una mejor distribución de la composición durante la aplicación en cortina. Dicho tensioactivo se selecciona del grupo formado por un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico y sus mezclas. Aunque prácticamente cualquier tensioactivo puede ser utilizado, en una realización particular, el tensioactivo aniónico es un derivado del ácido sulfónico, por ejemplo, el tensioactivo comercializado con la marca Troysol™ LAC (Troy Chemical Corporation). Asimismo, aunque prácticamente cualquier tensioactivo no iónico puede ser utilizado, en una realización particular, el tensioactivo no iónico es un tensioactivo no iónico de naturaleza silicónica, tal como un polisiloxano modificado, por ejemplo, BYJ-346 o BYK-348 (BYK Chemie).

La composición acuosa formadora de film de la invención puede contener además de dicho primer polímero en emulsión y dicho segundo polímero en dispersión coloidal, una cera. Aunque prácticamente cualquier cera puede ser utilizada, en una realización particular dicha cera es la cera comercializada con la marca LUBA-print 654/D1 (L.P. Bader & Co. GmbH) consistente en una dispersión de una cera de polietileno en isopropanol. Otras ceras que pueden ser utilizadas en estas composiciones comprenden mezclas de ceras en dispersión acuosa como las comercializadas con la marca Aquacer 535 (BYK Wax Additives); derivados de polietileno en dispersión acuosa como los comercializados con la marca 10ZK44 (Sun Chemical); polietileno dispersado en isopropanol como el comercializado con la marca Ceracol 40 (BYK Wax Additives), etc. La cantidad de cera puede variar entre 0,5% y 3% en peso seco de cera respecto al peso total seco de resina, en función de la calidad y función de la cera.

La composición acuosa formadora de film de la invención, si se desea, puede contener uno o más pigmentos en dispersión o en disolución, y/o uno o más productos convencionales utilizados en la elaboración de papeles metalizados conocidos por el experto en la materia. Entre estos productos se pueden citar

aditivos nivelantes derivados de silicona tales como los comercializados con las marcas BYK-333 y BYK-361 N (BYK Chemie); aditivos nivelantes de naturaleza acrílica como el comercializado con la marca EDAPALN LA 403 (Münzig Chemie); agentes dispersantes tales como el comercializado con la marca Disper
5 BYK 191 (BYK Chemie), etc.

Las composiciones de la invención pueden prepararse de forma sencilla en un contenedor o reactor adecuado, provisto de medios de agitación por adición consecutiva y paulatina de los distintos componentes, tal y como se muestra en los distintos ejemplos que acompañan a esta descripción. Tal como se ha mencionado
10 previamente, el método para fabricar papel metalizado proporcionado por la invención (método de la invención) comprende la realización de las etapas (i), (ii) y (iii) mencionadas anteriormente, las cuales se describen de forma más detallada a continuación, y se caracteriza por el empleo de una composición acuosa formadora de film de la invención en la etapa (i), o en la etapa (iii), o en ambas etapas (i) y
15 (iii).

La etapa (i) comprende aplicar en cortina una primera composición acuosa formadora de film sobre un sustrato. Dicha primera composición acuosa formadora de film puede ser una composición acuosa formadora de film de las habitualmente utilizadas en la fabricación de papeles metalizados, preferentemente, una
20 composición acuosa formadora de film de la invención.

El término "sustrato" tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a un sustrato apto para su metalización, es decir, un sustrato que reúne unas características físico-químicas que permitan la aplicación y formación correcta sobre su superficie de un film liso y brillante para ser metalizado, por ejemplo, un
25 papel estucado, tal como un papel estucado por una de sus caras (1/C) o por las dos caras (2/C). Opcionalmente, el sustrato puede hacerse pasar por un túnel de aire caliente previo a su primer recubrimiento con el objeto de reducir la humedad de dicho sustrato para que la etapa (ii) de metalización se realice correctamente. La temperatura del aire caliente en este túnel varía en función de la humedad del
30 sustrato y está comprendida típicamente entre 100°C y 140°C.

La aplicación en cortina es un método convencional que comprende, en general, depositar una composición sobre un sustrato haciendo pasar dicho sustrato a través de la composición que cae en forma de cortina. La cortina puede generarse

haciendo pasar la composición a través de un cabezal apropiado. En una realización particular, adecuada para la puesta en práctica de esta invención, se hace pasar dicha composición a través de un cabezal K, en particular un cabezal K-simple. La altura de dicho cabezal sobre la banda de sustrato, y otros parámetros del método relativos a la técnica en cortina pueden ser ajustados fácilmente en cada caso particular por el experto en la materia. La composición se descarga en el contenedor del circuito de aplicación de la pintadora. Una vez estabilizado el caudal de circulación y asegurada, mediante inspección visual, la estabilidad de la cortina, la formación de espuma en el depósito de reserva y la ausencia de cortes en la cortina, el sistema está listo para comenzar la aplicación. En una realización particular del método de la invención, el ancho de aplicación de la cortina está comprendido entre 1.300 mm y 2.200 mm, preferiblemente entre 1.600 mm y 2.000 mm. En una realización concreta de esta invención, el ancho de aplicación de la cortina es de 1.600 mm aproximadamente y la distribución del film seco de recubrimiento está comprendido entre 1,5 g/m² y 3,1 g/m², preferiblemente entre 1,8 g/m² y 2,5 g/m².

Tras la etapa (i), la primera composición aplicada sobre el sustrato forma un recubrimiento o film sobre dicho sustrato como resultado de la evaporación del agua presente en dicha primera composición. La evaporación del agua se puede llevar a cabo por métodos convencionales, por ejemplo, aumentando la temperatura del sustrato recubierto en un túnel de aire caliente en circulación, por ejemplo, a una temperatura superior a la mínima de formación del film correspondiente. El túnel de aire caliente en circulación, puede mantener distintas temperaturas en cada sección del mismo, y pueden determinarse fácilmente en cada caso por el experto en la materia para lograr la correcta evaporación del agua y conseguir el grado de humedad final deseado y el aspecto final del sustrato recubierto. Aunque el grado de humedad absoluta del sustrato recubierto con dicha primera composición acuosa formadora de film puede variar dentro de un amplio intervalo, típicamente igual o inferior a 3%, en una realización particular, el grado de humedad absoluta del sustrato recubierto con dicha primera composición está comprendido entre 2% y 3%, preferiblemente entre 2,3% y 2,8%, con el fin de conseguir una buena metalización en la etapa (ii). A modo ilustrativo, en una realización particular el

aire caliente en circulación contenido en el interior del túnel se mantiene en un gradiente de temperatura creciente comprendido entre 80°C y 140°C.

La etapa (ii) relativa a la metalización del sustrato recubierto, se puede llevar a cabo según los métodos convencionales, por ejemplo, por metalización
5 directa en alto vacío sobre el sustrato obtenido de la etapa (i).

La etapa (iii) comprende la aplicación en cortina de una segunda composición acuosa formadora de film sobre el sustrato previamente metalizado. Dicha segunda composición acuosa formadora de film, que puede ser igual o diferente a dicha primera composición acuosa formadora de film, puede ser una
10 composición acuosa formadora de film de la invención o, alternativamente, una composición acuosa formadora de film de las habitualmente utilizadas en la fabricación de papeles metálicos; preferentemente una composición acuosa formadora de film de la invención. Una de las características del método de la
15 invención radica en que, al menos una de dichas primera o segunda composición acuosa formadora de film es una composición acuosa formadora de film de la invención.

La aplicación en cortina sobre el sustrato previamente metalizado de dicha segunda composición acuosa formadora de film se lleva a cabo del mismo modo que la etapa (i). En una realización particular, el sustrato metalizado puede
20 presentar un gramaje comprendido entre 47 g/m² y 130 g/m², preferentemente entre 52 g/m² y 90 g/m², y el grado de humedad del sustrato metalizado antes de ser recubierto con dicha composición acuosa formadora de film está comprendido entre 1,5% y 2,2%. Una vez aplicada dicha segunda composición acuosa formadora de film sobre el sustrato metalizado se retira el agua con el fin de que se forme el
25 film sobre el sustrato metalizado. La retirada del agua puede llevarse a cabo por cualquier método convencional, por ejemplo, haciendo pasar el sustrato metalizado recubierto por un túnel de secado de aire caliente en circulación con el fin de conseguir la formación del film mediante evaporación del agua. Una vez evaporada el agua y formado el film el sustrato es rehumeado aplicando agua al dorso del
30 sustrato mediante sistemas convencionales, tales como, rodillos, rampas de vapor, etc. La humedad absoluta del papel metalizado una vez terminado está típicamente comprendida entre 3,5% y 5,4% en función de la calidad producida.

La tensión superficial estática de la composición acuosa formadora de film de la invención se puede controlar empleando dos métodos alternativos dependiendo de si se aplica sobre un sustrato sin metalizar o metalizado. En el primer caso se emplea el método del ángulo de contacto de una gota de agua
5 (método TAPPI 458 os-70) usando un medidor de mojabilidad superficial (Lorentzen & Wettre), y en el segundo caso se emplea el método normalizado TAPPI T 698 pm-83 para la determinación de la energía superficial de un film empleando soluciones de energía superficial conocida. El control adecuado de dichos parámetros permite alcanzar una correcta aplicación de la composición.

10 La ausencia de contacto en la realización del método de la invención entre el sustrato y la composición a aplicar evita el contacto directo con los aplicadores tal como sucede en otras técnicas del estado de la técnica, lo que se traduce en un excelente control del recubrimiento aplicado en cada momento, una alta homogeneidad y una alta calidad del soporte recubierto. La velocidad de
15 fabricación aumenta considerablemente alcanzándose velocidades de hasta 2.000 m/min, típicamente comprendidas entre 600 y 1.000 m/min. El método de la invención permite emplear composiciones con amplios intervalos de perfiles reológicos, y por ello, con mayores contenidos en sólidos. La homogeneidad del recubrimiento se traduce en una mejor cobertura de la superficie, mayor opacidad,
20 mejorándose las propiedades barrera a la luz, oxígeno y vapor de agua. El sustrato recubierto antes de la metalización y el papel metalizado y recubierto obtenido al final del proceso, son evaluados para determinar la correcta distribución de dichas primera y segunda composición acuosa formadora de film, y medir su brillo con un
25 brillómetro. En una realización particular, el brillo del sustrato recubierto se mide con una inclinación de 75° y con una inclinación de 60° para el papel metalizado obtenido al final del proceso (véanse los Ejemplos). En una realización particular, el brillo alcanzado para un sustrato recubierto con una composición acuosa formadora de film de la invención cuando ésta constituye dicha primera
30 composición acuosa formadora de film es del 70% aproximadamente; el brillo de un sustrato metalizado antes de la aplicación de una segunda composición acuosa formadora de film de acuerdo con el método de esta invención está comprendido típicamente entre 35% y 40%, y el producto resultante de la aplicación de la

segunda composición acuosa formadora de film de la invención presenta un brillo comprendido entre 10% y 25%.

Los siguientes Ejemplos ilustrativos de la invención no deben ser interpretados como limitativos del ámbito de protección de la misma.

5

Ejemplo 1

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen 255,5 kg de agua y 33 kg de PB-383 (polímero acrílico modificado en estado sólido, 100% de C.S.). A esta mezcla se añaden bajo agitación con un agitador mural a 600 rpm, 12 kg de amoníaco (concentración 25% en agua, 0% C.S.) y se dispersa durante 60 minutos con agitador mural a 600 rpm. Transcurrido este tiempo se añaden 33 kg de PB-383, 10 kg de agua y se mantiene la agitación sin cambios durante otros 60 minutos. Transcurrido este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente la mezcla, la agitación se baja a 100 rpm y se añaden consecutivamente 12,8 kg de amoníaco (concentración 25%), 4,0 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.), 2,10 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) y 0,12 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico-acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 36 kg de agua. Finalmente se añaden 60 kg de agua manteniendo la misma agitación durante 2 horas. La composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 70 mPa.s;
2. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,1 dina/cm; y
3. contenido en sólidos de la composición: 14,4%.

25 **Método de aplicación**

La composición se descarga en el contenedor del circuito de aplicación de la pintadora. Una vez estabilizado el caudal de circulación y asegurada, mediante inspección visual, la estabilidad de la cortina, la formación de espuma en el depósito de reserva y la ausencia de cortes en la cortina, el sistema está listo para comenzar la aplicación. Esta forma de proceder es la misma en todos los Ejemplos a continuación.

30 La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C adecuado para la metalización, de peso igual a 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido

entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación está comprendida entre 800 y 1.000 m/min. La distribución del film seco aplicado está comprendido entre 1,6 y 2,5 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente y sale del mismo a una temperatura de 105-110°C antes de que se le aplique la composición. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente de temperatura creciente desde 80°C en la primera sección hasta 140°C en la última sección. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel resulta comprendida entre 2,0 y 2,5%. El papel así preparado está listo para el proceso de metalización a alto vacío.

Ejemplo 2

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen 400 kg de agua y 200 kg de SCX-661 (polímero acrílico en disolución coloidal, C.S. 44%). A esta mezcla se añaden bajo agitación (agitación mural a 600 rpm) 25 kg de amoníaco (concentración 25% en agua, 0% C.S.) y se dispersa durante 20 minutos en las mismas condiciones de agitación. Transcurrido este tiempo se añaden consecutivamente 5,37 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.), 2,69 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) y 0,19 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico-acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 57 kg de agua. Finalmente se añaden 100 kg de agua manteniendo la misma agitación durante 2 horas. La composición así preparada ya está lista para su uso y presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C) comprendida entre 107-116 mPa.s;
2. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 32,2 dina/cm; y
3. contenido en sólidos de la composición: 11,5%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 600 y 1.000 m/min. La distribución del film seco aplicado está

comprendida entre 1,5 y 2,5 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente saliendo del mismo a una temperatura de 105-110°C antes de que se le aplique la composición. Tras la aplicación de la composición, el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente de temperatura creciente desde 80°C en la primera sección hasta 140°C en la última. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel varía entre 2,0 y 2,5%. El papel así preparado está listo para el proceso de metalización a alto vacío.

Ejemplo 3

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen manteniendo agitación (600 rpm) 280 kg de agua, 120 kg de SCX-661 (polímero acrílico en disolución coloidal, C.S. 44%), 13,3 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión acuosa de un polímero acrílico-estirenado) y 24 kg de una disolución de hidróxido sódico en agua (concentración de sólidos 20%). La agitación se mantiene durante 20 minutos transcurridos los cuales se reduce la velocidad de agitación hasta 100 rpm y se añaden consecutivamente 3,60 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 1,80 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.). Finalmente se añaden 100 kg de agua y se mantiene la misma agitación durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso y presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 61 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s⁻¹, 20°C): 29,8 mPa.s;
3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 32,0 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 12,7%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 600 y 800 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal se mantiene en 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendido entre 1,85 y 2,5 g/m².

El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes de ser recubierto. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 85 y 140°C. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,8%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la composición sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 40%.

Ejemplo 4

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen bajo agitación (600 rpm) 190 kg de agua y 103 kg de HCR-2000 (emulsión de un polímero acrílico, C.S. 40%). Manteniendo la agitación se añaden poco a poco 2,1 kg de Viscoatex 730 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 15.4 kg de agua. Posteriormente la agitación se reduce hasta 100 rpm y se añaden consecutivamente 2,5 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.), 1,2 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) y 0,046 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico-acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 13,8 kg de agua. A esta mezcla se añade 49 kg de SCX-661 y 12,6 kg de una disolución de hidróxido sódico al 20% en agua. La agitación se mantiene durante 2 horas y luego se deja la composición en reposo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso y presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 60 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s⁻¹, 20°C): 11,6 mPa.s;
3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 32 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 16,0%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m^2 . El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m^2 . El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación está comprendida entre 600 y 1030 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal se mantiene en 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,8 y $3,1 \text{ g/m}^2$. El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes de ser recubierto. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 85 y 140°C . Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,8%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la composición sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar (dando un resultado de 70%) y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 37%.

Ejemplo 5

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen bajo agitación (600 rpm) 300 kg de agua y 141 kg de HCR-2000 (emulsión de un polímero acrílico, C.S. 40%). Manteniendo la agitación se añaden poco a poco 2,8 kg de Viscoatex 730 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 10 kg de agua. Posteriormente la agitación se reduce hasta 100 rpm y se añaden consecutivamente 3,5 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.), 1,7 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) y 0,063 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 18,9 kg de agua. La agitación se mantiene durante 2 horas y luego se deja la pintura en reposo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 70 mPa.s;

2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s^{-1}): 2,3 mPa.s;
3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 32 dina/cm;
y
4. contenido en sólidos de la composición: 11,8%.

5 Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m^2 . El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m^2 . El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 600 y 700 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal se mantiene en 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,95 y $2,3\text{ g/m}^2$. El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes de aplicarle la composición. Tras la aplicación de la composición, el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 80 y 140°C . Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,8%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la pintura sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar (dando un resultado de 58%) y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 35%.

Ejemplo 6

En un contendor de 1.000 litros de capacidad se introducen bajo agitación (600 rpm) 217 kg de agua y 143 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión de un polímero acrílico estirenado, C.S. 42%). Manteniendo la agitación se añaden poco a poco 7,1 kg de Viscoatex 730 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 33,5 kg de agua. Posteriormente la agitación se reduce hasta 100 rpm y se añaden consecutivamente 3,6 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 1,9 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.). La agitación se mantiene durante 2 horas y luego se deja la composición en

reposo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 104 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s⁻¹): 4,6 mPa.s;
- 5 3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 32,3 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 16,1%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 600 y 700 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal varía entre 18,0 y 31,0 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,60 y 2,2 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes de la aplicación en cortina. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 75 y 145°C. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,8%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la pintura sobre el papel, midiendo su brillo con un
10
15
20
brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar (dando un resultado de 76%) y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 40%.

25

Ejemplo 7

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen 400 kg de 39TSE109 (polímero acrílico modificado en disolución coloidal, C.S. 13%). Con una agitación de 100 rpm se añaden 3,25 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 1,7 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) mezclados manualmente en un recipiente
30
metálico de 25 litros de capacidad junto con 11,5 kg de agua. La agitación se

mantiene durante 2 horas. La composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 105 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s^{-1} , 20°C): 22,8 mPa.s;
- 5 3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,0 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 13%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la
10 metalización de 60 g/m^2 . El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m^2 . El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 700 y 800 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal fue de 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,9 y $2,1\text{ g/m}^2$. El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C
15 antes de que se le aplique la composición. Tras la aplicación de la composición, el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 75 y 145°C. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,8%. El control del producto se realiza evaluando la
20 distribución de la composición sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar (dando un resultado de 71%) y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 37%.

25

Ejemplo 8

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen manteniendo agitación (600 rpm) 138 kg de agua, 62 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión de un polímero acrílico estirenado, C.S. 42%) y 200 kg de 39TSE109 (polímero acrílico modificado en disolución coloidal, C.S. 13%). Manteniendo la agitación se añaden
30 poco a poco 4,9 kg de Viscoatex 730 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 15 kg de agua. Posteriormente la agitación se reduce hasta 100 rpm y se añaden

consecutivamente 3,25 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 1,7 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) mezclados manualmente en un recipiente metálico de 25 litros de capacidad junto con 11,5 kg de agua. La agitación se mantiene durante 2 horas y luego se deja la composición en reposo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 70 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s⁻¹, 20°C): 9,2 mPa.s;
- 10 3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,4 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 12,5%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². En cualquier caso, el gramaje del soporte es variable, pudiendo estar entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación está comprendida entre 700 y 800 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal es de 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,9 y 2,1 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes de aplicarle la composición. Tras la aplicación de la composición, el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 75 y 145°C. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,9%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la pintura sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar (dando un resultado de 73%) y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 41%.

30

Ejemplo 9

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen manteniendo agitación (600 rpm) 170 kg de agua, 44,5 kg de ECO2189 (emulsión de un

- polímero acrílico estirenado, C.S. 48%), 19,9 kg de ECO2177 (emulsión de un polímero acrílico, C.S. 46%) y 254 kg de 39TSE109 (polímero acrílico modificado en disolución coloidal, C.S. 13%). Manteniendo la agitación se añaden poco a poco 6,1 kg de Viscolam 600 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 25 kg de agua. Posteriormente la agitación se reduce hasta 100 rpm y se añaden consecutivamente 3,8 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 1,8 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) mezclados manualmente en un recipiente metálico de 25 litros de capacidad junto con 15 kg de agua. La agitación se mantiene durante 2 horas y luego se deja la pintura en reposo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo a composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:
1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 152 mPa.s;
 2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s⁻¹, 20°C): 10,2 mPa.s;
 3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,0 dina/cm; y
 4. contenido en sólidos de la composición: 12,6%.

Método de aplicación

- La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 700 y 750 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal varía entre 23,5 y 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,85 y 1,95 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes de ser recubierto. Tras la aplicación de la composición, el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 75 y 140°C. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,9%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la composición sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar (dando un resultado de 72%) y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel

metalizado antes de la aplicación de la segunda composición acuosa formadora de film es de 40-41%.

Ejemplo 10

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen 280 kg de agua y 163,5 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión acuosa de un polímero acrílico-estirenado, C.S. 42%). A esta mezcla se añade, manteniendo una agitación mecánica (100 rpm), 4,19 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.). Sobre esta mezcla, sometida a fuerte agitación (600 rpm), se añaden poco a poco 7,82 kg de Viscoatex 730 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 15 kg de agua. Siguiendo este mismo método de adición se añaden 5,58 kg de RHEO-2000 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 15 kg de agua. Manteniendo la agitación se añaden 8,07 kg de COAPUR 3025 (espesante asociativo de tipo poliuretánico, C.S. 25%) previamente diluido con fuerte agitación (600 rpm) en 36 kg de agua. Por último, añadir 4,02 kg de un tensioactivo Troysol LAC (sulfosuccinato modificado, C.S. 50%) y 0,146 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 44 kg de agua. La agitación se mantiene durante 30 minutos y después se deja con una agitación suave (100 rpm) durante 2 horas para reducir la espuma formada. Una vez transcurrido este tiempo la composición se deja en reposo 24 horas. Transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 156-212 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s^{-1} , 20°C): 10 mPa.s
3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 34,0 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 14,1%.

Método de aplicación

- La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m^2 . El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m^2 . El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 700 y

1.000 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal varía entre 15,6 y 26,0 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,5 y 2,5 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente antes de aplicarle la composición. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente de temperatura creciente desde 80°C en la primera sección hasta 140°C en la última. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. El papel así preparado está listo para el proceso de metalización a alto vacío. El brillo del papel una vez metalizado fue del 40% a 60°.

10 **Ejemplo 11: Composición para la post-metalización**

En un contenedor de 100 litros de capacidad se introducen 179,8 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión acuosa de un polímero acrílico-estirenado, C.S. 42%), 70 kg de agua, 4,7 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 4,2 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) A la mezcla en agitación (agitación mural a 600 rpm) se añaden 1,43 kg de Cellogen EP (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) (carboximetilcelulosa de peso molecular medio 50.000, producto sólido) previamente disuelto en 141,5 kg de agua (concentración 1%) y 0,33 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico-acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 100 kg de agua. La mezcla se agita (agitación mural a 300 rpm) durante 30 minutos y finalmente se añaden 20 kg de agua. La composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 10 mPa.s;
- 25 2. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 35 dina/cm;
y
3. contenido en sólidos de la composición: 15,4%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un papel metalizado de gramaje 62,5 g/m² (aunque la aplicación puede generalizarse a gramajes comprendidos entre 47 y 130 g/m²) que haya sido previamente recubierto con la composición acuosa formadora de film del Ejemplo 11. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por un

túnel de aire caliente en el cual se mantiene una temperatura de 130°C. Una vez seco el papel este se rehumecta aplicando agua al dorso mediante un sistema estándar tipo LAS y posteriormente se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad del papel en el enrollado debe ser de un
5 4,5%. El papel así preparado está listo para el proceso de manipulado. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la composición sobre el papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 60°. En el caso de esta prueba el brillo es casi nulo (18%).

Este Ejemplo pone de manifiesto que el método de la invención que
10 comprende el empleo de una composición que comprende un espesante celulósico consigue papeles metálicos con un brillo prácticamente nulo.

Ejemplo 12: Ejemplo comparativo con espesantes celulósicos

En un contenedor de 100 litros de capacidad se introducen 328,8 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión acuosa de un polímero acrílico-estirenado, C.S. 42%),
15 111 kg de agua, 8,6 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.) y 4,1 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) A la mezcla en agitación (agitación mural a 600 rpm) se añaden 2,58 kg de Cellogen EP (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) (carboximetilcelulosa de peso molecular medio 50.000, producto sólido)
20 previamente disuelto en 256 kg de agua a una concentración del 1%. La mezcla se agita durante 30 minutos y finalmente se añaden 20 kg de agua. La composición así preparada ya está lista para su uso presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 78 mPa.s;
2. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,5
25 dina/cm; y
3. contenido en sólidos de la composición: 16%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130
30 g/m². El ancho de aplicación es de 140 cm. La velocidad de aplicación es de 700 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal es de 26,5 l/min. La distribución del film seco aplicado es 2,2 g/m². El papel se hace pasar por un túnel

de secado por aire caliente antes de que se le aplique la composición. Tras la aplicación de la composición, el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente de temperatura creciente desde 80°C en la primera sección hasta 140°C en la última. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de
5 hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel no debe superar el 3,0% de cara a obtener una correcta metalización el posterior proceso de fabricación. El brillo del papel recubierto con esta primera composición es prácticamente nulo (alrededor de 20% a 75°) y el aspecto después del proceso de metalización es gris no metálico.

10 **Ejemplo 13: Ejemplo comparativo con alta tensión superficial**

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen 275 kg de agua y 150 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión acuosa de un polímero acrílico-estirenado, C.S. 42%). A esta mezcla se añade, manteniendo una agitación mecánica (100 rpm), 3,75 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno
15 en isopropanol, 40% de C.S.). Sobre esta mezcla, sometida a fuerte agitación (600 rpm), se añaden poco a poco 7,00 kg de Viscoatex 730 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 15 kg de agua. Siguiendo este mismo método de adición se añaden 5,00 kg de RHEO-2000 (espesante no asociativo en base a una emulsión acuosa de
20 copolímeros acrílicos, C.S. 30%) previamente diluido en 15 kg de agua. Manteniendo la agitación se añaden 7,20 kg de COAPUR 3025 (espesante asociativo de tipo poliuretánico, C.S. 25%) previamente diluido con fuerte agitación (600 rpm) en 33 kg de agua. Por último, se añaden 1,30 kg de un tensioactivo Troysol LAC (sulfosuccinato modificado, C.S. 50%). La agitación se
25 mantiene durante 30 minutos y después se deja con una agitación suave (100 rpm) durante 2 horas para reducir la espuma formada. Una vez transcurrido este tiempo, la composición se deja en reposo 24 horas. Transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso y presenta las siguientes características:

- 30
1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 200 mPa.s;
 2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s^{-1} , 20°C): 8,7 mPa.s;
 3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 42 dina/cm; y

4. contenido en sólidos de la composición: 13,5%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación varía entre 700 y 1.000 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal fue de 27,6 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendida entre 1,5 y 2,5 g/m². El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente antes de aplicarle la composición saliendo del mismo a una temperatura de 105-110°C. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente de temperatura creciente desde 80°C en la primera sección hasta 140°C en la última. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. El papel así preparado está listo para el proceso de metalización a alto vacío. El brillo del papel una vez metalizado antes de aplicar la segunda capa fue del 33-34% a 60°.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicación fue irregular, con zonas con muy bajo espesor de capa que se muestran como zonas de aspecto defectuoso una vez metalizado. Esta mala aplicación puede estar asociada con una mala distribución de la composición debida a una energía superficial de la composición empleada excesivamente alta.

Ejemplo 14: Ejemplo comparativo con baja viscosidad a baja cizalla

En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen manteniendo agitación (600 rpm) 250 kg de agua, 56 kg de SCX-661 (polímero acrílico en disolución coloidal, C.S. 44%), 144 kg de Albucryl NHV-21 (emulsión acuosa de un polímero acrílico-estirenado) y 10,4 kg de una disolución de hidróxido sódico en agua (concentración de sólidos 20%). La agitación se mantiene a esa velocidad durante 20 minutos transcurridos los cuales se reduce la velocidad de agitación hasta 100 rpm y se añaden consecutivamente 5,40 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.), 2,70 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) y 0,18 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico-acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 30 kg de agua. Finalmente se mantiene la misma

agitación durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo la composición así preparada ya está lista para su uso y presenta las siguientes características:

1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, a 20°C): 20 mPa.s;
2. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s⁻¹, 20°C): 9,2 mPa.s;
- 5 3. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,0 dina/cm; y
4. contenido en sólidos de la composición: 16,0%.

Método de aplicación

La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C apto para la metalización de 60 g/m². El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m². El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La velocidad de aplicación
10 varía entre 620 y 1.000 m/min. El caudal de la composición a través del cabezal se mantiene entr 27 y 31 l/min. La distribución del film seco aplicado está comprendido entre 2,0 y 3,7 g/m².

El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente a 140°C antes
15 de ser recubierto. Tras la aplicación de la composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre 85 y 140°C. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel es de un 2,8%. El control del producto se realiza evaluando la distribución de la composición sobre el
20 papel, midiendo su brillo con un brillómetro y una inclinación de 75° para el caso del producto antes de metalizar y de 60° en el caso del producto ya metalizado. El brillo del papel metalizado antes de la aplicación del segundo recubrimiento es de 32-33%.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicación fue
25 irregular. La estabilidad de la cortina es mala, observándose una distribución de la composición una vez seca sobre el papel, en ondas característica de esta defectuosa estabilidad de la cortina.

Ejemplo 15: Ejemplo comparativo con alta viscosidad a alta cizalla

30 En un contenedor de 1.000 litros de capacidad se introducen 250 kg de agua y 33 kg de PB-383 (polímero acrílico modificado en estado sólido, 100% de C.S.). A esta mezcla se añaden bajo agitación (agitador mural a 600 rpm) 35,3 kg de una disolución de hidróxido sódico en agua (concentración de sólidos 20%) y se

- dispersa durante 60 minutos (agitador mural a 600 rpm) Transcurrido este tiempo se añaden 33 kg de PB-383, 10 kg de agua y se mantiene la agitación sin cambios durante otros 60 minutos. Transcurrido este tiempo la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente, la agitación se baja a 100 rpm y se añaden consecutivamente
- 5 37,6 kg de amoniaco (concentración 25%), 4,0 kg de Lubaprint LD1 (dispersión de cera de polietileno en isopropanol, 40% de C.S.), 2,10 kg de Troysol LAC (tensioactivo sulfosuccinato modificado, 50% de C.S.) y 0,12 kg de KB-70 (espesante de naturaleza acrílico-acrilamida de tipo dispersión agua en aceite, C.S. 33%) previamente dispersados en 12 kg de agua. Finalmente se mantiene la misma
- 10 agitación durante 2 horas. La composición así preparada ya está lista para su uso y presenta las siguientes características:
1. viscosidad (Brookfield a 60 rpm, 20°C): 70 mPa.s;
 2. tensión superficial estática medida con tensiómetro de aro: 33,1 dina/cm;
 3. viscosidad a alta cizalla (Haake a 37.750 s^{-1} , 20°C): 39 mPa.s; y
 - 15 4. contenido en sólidos de la composición: 16,2%.

Método de aplicación

- La aplicación se realiza sobre un soporte estucado 1/C adecuado para la metalización, de peso igual a 60 g/m^2 . El gramaje del soporte está comprendido entre 47 y 130 g/m^2 . El ancho de aplicación en este caso es de 140 cm. La
- 20 velocidad de aplicación está comprendida entre 800 y 1.000 m/min. La distribución del film seco aplicado está comprendido entre 1,8 y $2,8\text{ g/m}^2$. El papel se hace pasar por un túnel de secado por aire caliente saliendo del mismo a una temperatura de 105-110°C antes de que se le aplique la composición. Tras la aplicación de la
- 25 composición el papel pasa por otro túnel de aire caliente en el cual se mantiene un gradiente de temperatura creciente desde 80°C en la primera sección hasta 140°C en la última sección. Una vez seco el papel se enrolla en un mandril de hierro en la unidad de rebobinado de la máquina. La humedad absoluta del papel resulta comprendida entre 2,0% y 2,5%. El papel así preparado está listo para el proceso de metalización a alto vacío.
- 30 En este caso se observa un flujo no correcto de la pintura en la cortina y la formación de un “tacón” en el punto de aplicación. Tras metalizar se observan zonas sin apenas capa de film.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un papel metalizado que comprende las etapas de:

- 5 (i) aplicar en cortina una primera composición acuosa formadora de film sobre un sustrato;
- (ii) metalizar el sustrato recubierto; y
- (iii) aplicar en cortina una segunda composición acuosa formadora de film sobre dicho sustrato metalizado,

10

caracterizado porque dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende un primer polímero en emulsión y/o un segundo polímero en dispersión coloidal.

15

2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film presenta una viscosidad a baja cizalla medida en un viscosímetro Brookfield a 60 rpm a 20°C comprendida entre 60 y 220 mPa.s y/o una viscosidad de alta cizalla medida en un viscosímetro Haake a 37.750 s⁻¹ a 20°C comprendida entre 2,3 y 35 mPa.s.

20

3. Método según la reivindicación 2, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film presenta una viscosidad a baja cizalla medida en un viscosímetro Brookfield a 60 rpm a 20°C comprendida entre 100 y 180 mPa.s, y/o una viscosidad de alta cizalla medida en un viscosímetro Haake a 37.750 s⁻¹ a 20°C comprendida entre 7 y 20 mPa.s.

25

4. Método según la reivindicación 1, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film presenta una tensión superficial estática, medida mediante un tensiómetro de aro, comprendida entre 25 y 40 dina/cm, preferiblemente entre 32 y 37 dina/cm.

30

5. Método según la reivindicación 1, en el que dicho primer polímero se selecciona entre un polímero acrílico, un polímero acrílico-estirenado, un polímero acrílico modificado y sus mezclas.

5 6. Método según la reivindicación 1, en el que dicho segundo polímero en dispersión coloidal se selecciona entre un polímero acrílico, un polímero acrílico modificado y sus mezclas.

10 7. Método según la reivindicación 1, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende un primer polímero en emulsión en una cantidad comprendida entre 10% y 70% en peso seco de dicho primer polímero respecto al peso total seco de resina y un segundo polímero en dispersión coloidal en una cantidad comprendida entre 30% y 90% en peso seco de dicho segundo polímero respecto al peso total seco de resina.

15

8. Método según la reivindicación 1, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende, además, un aditivo seleccionado entre espesantes, tensioactivos, ceras, pigmentos, antiespumantes, dispersantes, nivelantes y sus mezclas.

20

9. Método según la reivindicación 8, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende un espesante en una cantidad comprendida entre 2% y 5% en peso seco de espesante respecto al peso total seco de resina.

25

10. Método según la reivindicación 8, en el que dicho espesante se selecciona del grupo formado por un espesante acrílico, un espesante poliuretánico, un espesante acrílico-acrilamida, un espesante celulósico y sus mezclas.

30

11. Método según la reivindicación 8, en el que dicha primera y/o segunda composición acuosa formadora de film comprende un tensioactivo en una cantidad comprendida entre 0,5% y 3% en peso seco de tensioactivo respecto al peso total seco de resina.

12. Método según la reivindicación 8, en el que dicho tensioactivo se selecciona del grupo formado por un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico y sus mezclas.

5

13. Una composición que comprende un primer polímero en emulsión y/o un segundo polímero en dispersión coloidal y presenta, al menos, una de las siguientes propiedades:

- 10 (i) una viscosidad a baja cizalla medida en un viscosímetro Brookfield a 60 rpm a 20°C comprendida entre 60 y 220 mPa.s, preferiblemente entre 100 y 180 mPa.s;
- (ii) una viscosidad de alta cizalla medida en un viscosímetro Haake a $37.750s^{-1}$ a 20°C comprendida entre 2,3 y 35 mPa.s, preferiblemente
- 15 entre 7 y 20 mPa.s; o
- (iii) una tensión superficial estática medida mediante un tensiómetro de aro comprendida entre 20 y 40 dina/cm, preferiblemente entre 32 y 37 dina/cm.

20 14. Composición según la reivindicación 13, que comprende, además, un aditivo seleccionado entre espesantes, tensioactivos, ceras, pigmentos, antiespumantes, dispersantes, nivelantes y sus mezclas.

25 15. Composición según la reivindicación 14, en la que el espesante se selecciona del grupo formado por un espesante acrílico, un espesante poliuretánico, un espesante acrílico-acrilamida, un espesante celulósico y sus mezclas.

30 16. Composición según la reivindicación 14, en la que el tensioactivo se selecciona del grupo formado por un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico y sus mezclas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2003/000669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC⁷ B05D1/30, D21H19/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC⁷ B05D, D21H Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	ES 8105057 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16.05.1981. the whole document	1-16		
A	JP 10008395 A (NIPPON KAYAKU KK) 13.01.1998, (abstract) (in ine)[recuperated from 17.06.2004] recuperated from EPO WPI Database, DW199812, n°accesso 1998-126748[12]	1-16		
A	EP 715020 A (LEFATEX GmbH) 05.06.1996, (abstract) (in ine)[recuperated from 17.06.2004] recuperated from de EPO WPI Database, DW199627, n°accesso 1996-261646[39]	1-16		
A	SU 1680852 A (LENGD CELLULOSE PAPER INST) 30.09.1991, (abstract) (in ine)[recuperated from 17.06.2004] recuperated from EPO WPI Database, DW199235, n°accesso 1992.290690[35]	1-16		
A	WO 02084029 A (DOW CHEMICAL TECHNOLOGIES INC.) 24.10.2002. the whole document	1-16		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 22 June 2004 (22.06.2004)		Date of mailing of the international search report 01 July 2005 (01.07.2005)		
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O. Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2003/000669

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 8105057 A	16.05.1981	DE 3024259 AC AU 5961680 A JP 56005759 A FR 2460780 AB GB 2053283 AB JP 56118992 A JP 62021920 B JP 1411932 C JP 56140197 A JP 63057556 B JP 1623095 C US 4363851 A CA 1147617 A CA 1152818 A AU 535806 B US 4599275 A IT 1194667 B	08.01.1981 08.01.1981 21.01.1981 30.01.1981 04.02.1981 18.09.1981 14.05.1987 27.11.1987 02.11.1981 11.11.1988 25.10.1991 14.12.1982 07.06.1983 30.08.1983 05.04.1984 08.07.1986 22.09.1988
JP10008395 A	13.01.1998	none	-----
EP 0715020 AB	05.06.1996	DE 59508600G G CA 2164154 A FI 9505796 A EP 715020 B	31.08.2000 03.06.1996 03.06.1996 26.07.2000
SU1680852 A	30.09.1991	none	-----
WO 02084029 A	24.10.2002	EP 1249533 A EP 20010109266 US 2003188839 A EP 1395705 A EP 20020762126	16.10.2002 14.04.2001 09.10.2003 10.03.2004 12.04.2002 12.04.2002
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2003/000669

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ B05D1/30, D21H19/06

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP⁷ B05D, D21H

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ES 8105057 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16.05.1981. Todo el documento.	1-16
A	JP 10008395 A (NIPPON KAYAKU KK) 13.01.1998, (resumen)[en línea][recuperado el 17.06.2004]. Recuperado de EPO WPI Database, DW199812, nºacceso 1998-126748[12]	1-16
A	EP 715020 A (LEFATEX GmbH) 05.06.1996, (resumen) [en línea][recuperado el 17.06.2004]. Recuperado de EPO WPI Database, DW199627, nºacceso 1996-261646[39]	1-16
A	SU 1680852 A (LENGD CELLULOSE PAPER INST) 30.09.1991, (resumen)[en línea][recuperado el 17.06.2004]. Recuperado de EPO WPI Database, DW199235, nºacceso 1992.290690[35]	1-16
A	WO 02084029 A (DOW CHEMICAL TECHNOLOGIES INC.) 24.10.2002. Todo el documento.	1-16

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
22 Junio 2004 (22.06.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
01 JUL 2004 01.07.2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado
N. Vera Gutiérrez
Nº de teléfono + 34 91 3495544

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2003/000669

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
ES 8105057 A	16.05.1981	DE 3024259 AC AU 5961680 A JP 56005759 A FR 2460780 AB GB 2053283 AB JP 56118992 A JP 62021920 B JP 1411932 C JP 56140197 A JP 63057556 B JP 1623095 C US 4363851 A CA 1147617 A CA 1152818 A AU 535806 B US 4599275 A IT 1194667 B	08.01.1981 08.01.1981 21.01.1981 30.01.1981 04.02.1981 18.09.1981 14.05.1987 27.11.1987 02.11.1981 11.11.1988 25.10.1991 14.12.1982 07.06.1983 30.08.1983 05.04.1984 08.07.1986 22.09.1988
JP10008395 A	13.01.1998	NINGUNO	-----
EP 0715020 AB	05.06.1996	DE 59508600G G CA 2164154 A FI 9505796 A EP 715020 B	31.08.2000 03.06.1996 03.06.1996 26.07.2000
SU1680852 A	30.09.1991	NINGUNO	-----
WO 02084029 A	24.10.2002	EP 1249533 A EP 20010109266 US 2003188839 A EP 1395705 A EP 20020762126	16.10.2002 14.04.2001 09.10.2003 10.03.2004 12.04.2002 12.04.2002